

JP00/06812
日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

PCT/JP00/06812

29.09.00

Eku

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 9月30日

REC'D 17 NOV 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第280305号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

積水化学工業株式会社

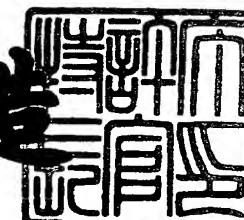
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3089925

【書類名】 特許願

【整理番号】 99P03039

【提出日】 平成11年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 18/40

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 仁木 章博

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 松本 弘丈

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 藤原 昭彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社
内

【氏名】 中谷 康弘

【特許出願人】

【識別番号】 000002174

【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社

【代表者】 大久保 尚武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005083

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エラストマーの製造方法及びエラストマー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステル（A）と分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、

一般式（1）；



（式中、 R^1 は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$
 CH_2- 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フ
エニレン基を表す。）を表す。）で表される基、又は、一般式（2）；



（式中、 R^2 は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$
 CH_2- 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フ
エニレン基を表す。）を表す。）で表される基からなるイソシアネート成分（C）
によって結合されてなるブロック共重合体であるエステル系エラストマーを得
るためのエステル系エラストマーの製造方法であって、

ポリエステル（A）は、

一般式（3）；



（式中、 R^3 は、炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基を表す。 R^4 は、炭
素数2～8のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるも
のであり、

分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）は、

ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものであ
り、

エステル系エラストマーは、

ポリエステル（A）からなる成分が100重量部に対して、分子の両末端に水酸
基を有するポリマー（B）からなる成分が50～2000重量部、イソシアネー
ト成分（C）が10～100重量部から構成されてなるものであり、

エステル系エラストマーの製造工程は、

①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とジイソシアネート化合物（C'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、

②前記プレポリマーとポリエステル（A）とを反応させる工程の二段階の工程からなる

ことを特徴とするエステル系エラストマーの製造方法。

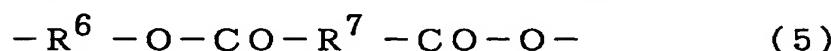
【請求項2】 ポリマー（B）は、一般式（4）；



（式中、R⁵は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるポリエーテルである

ことを特徴とする請求項1記載のエステル系エラストマーの製造方法。

【請求項3】 ポリマー（B）は、一般式（5）；



（式中、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエステルである

ことを特徴とする請求項1記載のエステル系エラストマーの製造方法。

【請求項4】 ポリマー（B）は、一般式（6）；



（式中、R⁸は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンである

ことを特徴とする請求項1記載のエステル系エラストマーの製造方法。

【請求項5】 ポリマー（B）は、一般式（7）；



（式中、R⁹は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートである

ことを特徴とする請求項1記載のエステル系エラストマーの製造方法。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなる

ことを特徴とするエステル系エラストマー。

【請求項7】 ポリアミド(D)と分子の両末端に水酸基を有するポリマー(B)とが、

一般式(8)；



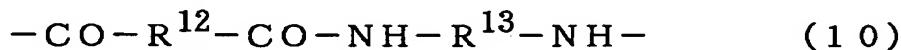
(式中、 R^{10} は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。）で表される基、又は、一般式(9)；



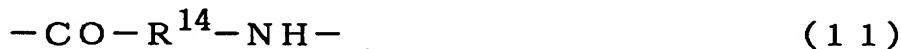
(式中、 R^{11} は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。）で表される基からなるイソシアネート成分(E)によって結合されてなるブロック共重合体であるアミド系エラストマーを得るためのアミド系エラストマーの製造方法であって、

ポリアミド(D)は、

一般式(10)；



(式中、 R^{12} 及び R^{13} は、同一又は異なって、炭素数2～12のアルキレン基を表す。）で表される基、又は、下記一般式(11)；



(式中、 R^{14} は、炭素数2～12のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるものであり、

分子の両末端に水酸基を有するポリマー(B)は、

ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものであり、

アミド系エラストマーは、

ポリアミド(D)からなる成分が100重量部に対して、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(B)からなる成分が50～2000重量部、イソシアネート成分(E)が10～100重量部から構成されてなるものであり、

アミド系エラストマーの製造工程は、

①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とジイソシアネート化合物（E'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、

②前記プレポリマーとポリアミド（D）とを反応させる工程の二段階の工程からなる

ことを特徴とするアミド系エラストマーの製造方法。

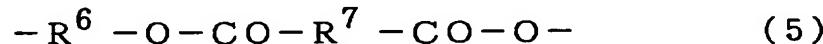
【請求項8】 ポリマー（B）は、一般式（4）；



（式中、R⁵は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるポリエーテルである

ことを特徴とする請求項7記載のアミド系エラストマーの製造方法。

【請求項9】 ポリマー（B）は、一般式（5）；



（式中、R⁶及びR⁷は、同一又は異なって、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエステルである

ことを特徴とする請求項7記載のアミド系エラストマーの製造方法。

【請求項10】 ポリマー（B）は、一般式（6）；



（式中、R⁸は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンである

ことを特徴とする請求項7記載のアミド系エラストマーの製造方法。

【請求項11】 ポリマー（B）は、一般式（7）；



（式中、R⁹は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートである

ことを特徴とする請求項7記載のアミド系エラストマーの製造方法。

【請求項12】 請求項7、8、9、10又は11記載のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなる

ことを特徴とするアミド系エラストマー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、柔軟性と高温での機械的特性、特に高温における耐へたり性に優れたエスティル系エラストマーの製造方法、エスティル系エラストマー、アミド系エラストマーの製造方法、及び、アミド系エラストマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、環境問題への意識の高まりから、様々な産業分野においてリサイクル可能な素材への代替の動きが加速されている。ゴム素材としては熱可塑性エラストマー（TPE）が古くから注目されており、自動車、各種工業等の分野において、様々な用途で用いられるようになった。

【0003】

熱可塑性エラストマーの中で、ポリエスティル系エラストマー（以下、TPEEという）やポリアミド系エラストマー（以下、TPEAという）は、機械的強度、耐熱性、耐磨耗性、耐屈曲疲労性に優れており、自動車分野を中心に幅広い産業分野で用いられている。ところが、TPEEやTPEAには、1) 硬度が通常のゴム領域よりも高く柔軟性に欠ける、2) 大変形時・高温時の圧縮永久ひずみが大きく耐へたり性に欠けるといった欠点もあり、その改良が望まれている。

【0004】

TPEEやTPEAに柔軟性を付与する場合、物理的架橋を担うハードセグメント成分の割合を減らすことが必要であり、このようなハードセグメント成分の割合を減らす方法が、例えば、特開平2-88632号公報で提案されている。しかしながら、このような方法を用いると、ハードセグメント成分のブロック性が低下し、その結果、融点が低下し、高温での機械的特性が低下するといった問題点があった。耐へたり性についても、その重合度を上げることによって改良するといった技術が、例えば、特開昭52-121699号公報に開示されているが、機械的特性の改善にも限界があり、また、柔軟性との両立も不可能であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑み、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れたエステル系エラストマーの製造方法、エステル系エラストマー、アミド系エラストマーの製造方法、及び、アミド系エラストマーを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

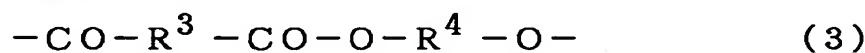
本発明は、ポリエステル（A）と分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、一般式（1）；



（式中、 R^1 は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。）で表される基、又は、一般式（2）；



（式中、 R^2 は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。）で表される基からなるイソシアネート成分（C）によって結合されてなるブロック共重合体であるエステル系エラストマーを得るためのエステル系エラストマーの製造方法であって、ポリエステル（A）は、一般式（3）；



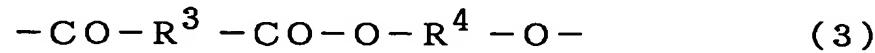
（式中、 R^3 は、炭素数6～12の2価の芳香族炭化水素基を表す。 R^4 は、炭素数2～8のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるものであり、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）は、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものであり、エステル系エラストマーは、ポリエステル（A）からなる成分が100重量部に対して、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）からなる成分が50～2000重量部、イソシアネート成分（C）が10～100重量部から構成されてなるものであり、エステル系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポ

リマー (B) とジイソシアネート化合物 (C') とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリエステル (A) とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とするエステル系エラストマーの製造方法である。

以下に本発明を詳述する。

【0007】

本発明において、ポリエステル (A) は、一般式 (3) :



(式中、 R^3 は、炭素数 6~12 の 2 倍の芳香族炭化水素基を表す。 R^4 は、炭素数 2~8 のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるものである。

【0008】

上記ポリエステル (A) は、芳香族ジカルボン酸、それらのエステル形成誘導体と、低分子量ジオールとを反応させることによって得ることができる。

上記芳香族ジカルボン酸及びそれらのエステル形成誘導体としては特に限定されず、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタレンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、本発明により製造されてなるエステル系エラストマーの高温における耐へたり性が大幅に向上することから、ナフタレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸ジメチルが特に好ましい。

【0009】

上記低分子量ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0010】

上記ポリエステル（A）は、公知の方法によって重合することが可能である。例えば、テレフタル酸ジメチルエステルを過剰の低分子量ジオールとともに触媒の存在下において200℃で加熱しエステル交換反応を行い、これに引き続いて、減圧下240℃において重縮合反応を行うことにより、ポリエステル（A）を得ることができる。

【0011】

上記ポリエステル（A）を得るための重合において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）との相溶性を向上させるために、分子の両末端に水酸基を有するポリオールを用いてもよい。

上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールとしては特に限定されず、例えば、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものが好ましい。このようなポリオールとしては、例えば、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ポリマー（B）と同成分のポリオールを用いることが特に好ましい。

【0012】

上記ポリエステル（A）において上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールからなる成分が占める割合としては特に限定されず、例えば、上記ポリエステル（A）中の5～50重量%であることが好ましい。5重量%未満であると、ポリマー（B）との相溶性を向上させる効果が小さくなる。50重量%を超えると、ポリエステル（A）の融点が低くなり、エステル系エラストマーの高温での機械強度に悪影響を与える。特に好ましくは、10～30重量%である。

【0013】

上記ポリエステル（A）の数平均分子量としては特に限定されず、例えば、500～5000であることが好ましい。500未満であると、エステル系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与える。5000を超えると、ポリマー（B）との相溶性が低くなるため、エステル系エラストマーの重合度が上がり、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、1000～3000である。

【0014】

上記ポリエステル（A）の固有粘度としては特に限定されず、例えば、0.05～0.5であることが好ましい。0.05未満であると、エステル系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与える。0.5を超えると、ポリマー（B）との相溶性が低くなるため、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、0.1～0.3である。なお、本明細書中において、固有粘度とは、オルトクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した値であることを意味する。

【0015】

本発明において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）は、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものである。上記ポリマー（B）のガラス転移温度が20℃を超えると、得られるエステル系エラストマーが硬くなり、良好なゴム弾性を有するエラストマーが得られない。好ましくは、0℃以下であり、より好ましくは、-20℃以下である。

【0016】

上記ポリマー（B）の数平均分子量が500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われ、5000を超えると、ジイソシアネート化合物（C'）との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、充分な強度のエラストマーが得られない。好ましくは、500～3000であり、より好ましくは、500～2000である。

【0017】

上記ポリマー（B）としては、上記の条件を満たすものであれば特に限定されず、例えば、ポリエーテル、ポリラクトン、脂肪族ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリアクリレート、ポリシロキサン等が好ましい。これらの中でも、その反応性が特に優れていることから、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネートがより好ましい。

【0018】

上記ポリマー（B）として好適なポリエーテルとしては特に限定されず、例えば、一般式（4）；

$-R^5-O-$

(4)

(式中、 R^5 は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなるポリエーテルであることが好ましい。

【0019】

上記一般式(4)で表される基を繰り返し単位としてなるポリエーテルとしては特に限定されず、例えば、ポリエチレンギリコール、ポリ1,3-プロピレンギリコール、ポリ1,2-プロピレンギリコール、ポリテトラメチレンギリコール、ポリヘキサメチレンギリコール等が挙げられる。これらの中でも、機械的特性、耐候性に優れることから、ポリテトラメチレンギリコールが好ましく、市販品としては、例えば、BASF社製「PTHF」(商品名)、三菱化学社製「PTMG」(商品名)等が挙げられる。

【0020】

上記ポリエーテルの数平均分子量は、500～5000であることが好ましい。500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われ、500を超えると、ジイソシアネート化合物(C')との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がり、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～200である。

【0021】

上記ポリマー(B)として好適な脂肪族ポリエステルとしては特に限定されず、例えば、一般式(5)；

 $-R^6-O-CO-R^7-CO-O-$ (5)

(式中、 R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、炭素数2～10のアルキレン基を表す。) で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエステルであることが好ましい。

【0022】

上記一般式(5)で表される基を繰り返し単位としてなる脂肪族ポリエステルとしては特に限定されず、例えば、脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとを重締合反応することによって得られるもの等が挙げられる。

上記脂肪族ジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、生成するエステル系エラストマーから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種ジカルボン酸を併用することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0023】

上記脂肪族ジオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等が挙げられる。また、生成するエステル系エラストマーから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種ジオールを併用することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記脂肪族ポリエステルとして、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ニッポラン4009」、「ニッポラン4010」、「ニッポラン4070」(いずれも商品名)等が挙げられる。

【0024】

上記脂肪族ポリエステルの数平均分子量は、500～5000であることが好ましい。500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われ、5000を超えると、ジイソシアネート化合物(C')との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～2000である。

【0025】

上記ポリマー(B)として好適なポリラクトンとしては特に限定されず、例えば、一般式(6)；

$$-R^8-CO-O- \quad (6)$$
(式中、 R^8 は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。)で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンであることが好ましい。

【0026】

上記一般式(6)で表される基を繰り返し単位としてなるポリラクトンとしては特に限定されず、例えば、ラクトンを開環重合することによって得られるもの等が挙げられる。

上記ラクトンとしては特に限定されず、例えば、炭素数が3～10のものが好ましく用いられる。特にカプロラクトンが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ポリラクトンとして、市販品としては、例えば、ユニオンカーバイド社製「TONEポリオール」(商品名)等が挙げられる。

【0027】

上記ポリラクトンの数平均分子量は、500～5000であることが好ましい。500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われ、500を超えると、ジイソシアネート化合物(C')との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～2000である。

【0028】

上記ポリマー(B)として好適なポリカーボネートとしては特に限定されず、例えば、一般式(7)；



(式中、R⁹は、炭素数2～10のアルキレン基を表す。)で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートであることが好ましい。

【0029】

上記一般式(7)で表される基を繰り返し単位としてなるポリカーボネートとしては特に限定されず、例えば、脂肪族カーボネートを開環重合することによって得られるもの等が挙げられる。

上記脂肪族カーボネートとしては特に限定されず、例えば、炭素数が4～10のものが好ましく用いられる。特にプロピレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートが好ましい。

上記ポリカーボネートとして、市販品としては、例えば、日本ポリウレタン社製「ニッポラン981」（商品名）等が挙げられる。

【0030】

上記ポリカーボネートの数平均分子量は、500～5000であることが好ましい。500未満であると、得られるエステル系エラストマーの柔軟性が失われ、5000を超えると、ジイソシアネート化合物（C'）との反応性が低くなり、エステル系エラストマーの重合度が上がらず、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、500～3000であり、更に好ましくは、500～2000である。

【0031】

本発明におけるエステル系エラストマーは、上記ポリエステル（A）と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、イソシアネート成分（C）によって結合されてなるブロック共重合体である。

上記ポリエステル（A）と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、イソシアネート成分（C）によって結合されてなるブロック共重合体であるエステル系エラストマーを得るために、ポリエステル（A）及び分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）と、下記一般式（12）で表されるジイソシアネート化合物（C'）とを反応させればよい。

【0032】

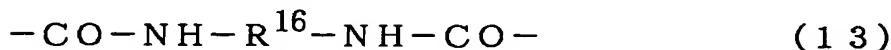
上記ポリエステル（A）及び上記ポリマー（B）は、通常、両末端に水酸基を有するが、一部カルボキシル基を有してもよい。このとき、ジイソシアネート化合物（C'）と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は、下記一般式（1）で表される基からなるイソシアネート成分（C）によって結合され、また、一方の末端官能基が水酸基でもう一方の末端官能基がカルボキシル基の場合は、下記一般式（2）で表される基からなるイソシアネート成分（C）によって結合される。

【0033】

なお、ポリエステル（A）及びポリマー（B）における末端官能基において、カルボキシル基とカルボキシル基とである場合は、下記一般式（13）で表される

基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。

【0034】



【0035】

上記一般式(1)、(2)、(12)及び(13)において、 R^1 、 R^2 、 R^{15} 及び R^{16} は、炭素数2~15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。また、 R^1 、 R^2 、 R^{15} 及び R^{16} は、アルキル置換フェニレン基、アルキレン基とフェニレン基とを組み合わせたもの等であってよい。

【0036】

上記ジイソシアネート化合物(C')は、同一分子内に2個のイソシアネート基を有する化合物であればその構造は特に限定されない。また、得られるエステル系エラストマーの流動性が保たれる範囲で、3個以上のイソシアネート基を有する化合物を用いてよい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0037】

上記ジイソシアネート化合物(C')としては、例えば、4, 4'—ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；1, 2-エチレンジイソシアネート、1, 3-プロピレンジイソシアネート、1, 4-ブタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加した4, 4'—ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。

【0038】

本発明におけるエステル系エラストマーは、ポリエステル（A）からなる成分が100重量部に対して、ポリマー（B）からなる成分が50～2000重量部、イソシアネート成分（C）が10～100重量部から構成されてなるものである。

ポリマー（B）からなる成分の量が50重量部未満であると、エステル系エラストマーは充分な柔軟性が得られず、2000重量部を超えると、充分な機械強度が得られない。好ましくは200～1000重量部である。

イソシアネート成分（C）の量が10重量部未満であると、エステル系エラストマーは高分子量体にはならず機械強度が低いものとなってしまう。100重量部を超えると、エステル系エラストマーの柔軟性は劣ったものとなる。好ましくは30～70重量部である。

【0039】

本発明のエステル系エラストマーの製造方法において、エステル系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とジイソシアネート化合物（C'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリエステル（A）とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とする。

【0040】

本発明の製造方法の利点は、次の二点である。

（1）通常、異なったポリマー成分は、相溶性が不充分なため、お互いに反応させることは困難である。例えば、本発明で用いるポリエステル（A）とポリマー（B）とジイソシアネート化合物（C'）との反応を、3成分を同時に混合して反応させた場合、通常の場合では、ポリエステル（A）とポリマー（B）とは結合せずに、ポリエステル（A）同士、或いはポリマー（B）同士がジイソシアネート化合物（C'）によって鎖延長反応するだけであり、この二種のポリマーのブレンド体が生成し、ブロック共重合体を得ることはできない。ところが、本発明の製造方法によれば、ポリマー（B）からなるプレポリマーの末端イソシアネート基とポリエステル（A）とを確実に反応させることができ、ブロック共重合

体を得ることができる。このとき、後述のように、反応性を向上させるためには反応設備、反応温度が重要な因子となる。

【0041】

(2) 二段階目の工程において、プレポリマーに対してモル量で過剰のポリエスチル (A) を反応させることによって、末端がハードセグメントであるポリエスチルで封止されたブロック共重合体を得ることができる。

エラストマーとしての物性は、ブロック共重合体の末端の種類で大きく異なる。末端がソフトセグメントであるポリマー (B) からなるセグメントの場合は、このセグメントがゴム弾性の発現に全く寄与しないだけでなく、ハードセグメント結晶の融点が低下し、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が低下すると考えられる。末端がハードセグメントの場合は、逆に、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が向上すると考えられる。本発明の製造方法は、末端がエラストマーとしての耐クリープ性、高温での機械的強度の向上が期待できるハードセグメントであるポリエスチルで封止されたブロック共重合体を得るのに適している。

【0042】

本発明の製造方法の詳細を以下に説明する。

まず、一段階目の工程では、ポリマー (B) に対してモル量で過剰のジイソシアネート化合物 (C') を反応させることが好ましい。ジイソシアネート化合物 (C') のモル量は、ポリマー (B) に対して、1. 1～2. 2倍が特に好ましい。1. 1倍未満であると、生成するプレポリマーの両末端が完全にイソシアネート化できずに二段階目の反応を阻害する。2. 2倍を超えると、未反応のジイソシアネート化合物 (C') が残るため、二段階目の反応時に副反応を引き起こす。より好ましくは、1. 2～2. 0倍である。

【0043】

上記一段目の工程において、反応温度は、100～240℃が好ましい。100℃未満であると、充分に反応が進行せず、240℃を越えると、ポリマー (B) が分解する。より好ましくは、120℃～160℃である。

上記二段階目の工程では、プレポリマーに対して、モル量で0. 9～3. 0倍の

ポリエステル（A）を混合して反応させる。末端がハードセグメントであるポリエステルで封止されたブロック共重合体を得るために、プレポリマーに対して、モル量で過剰のポリエステル（A）を反応させることが好ましい。ポリエステル（A）のモル量は、プレポリマーに対して、1.2～3.0倍であることが特に好ましい。1.2倍未満であると、末端がソフトセグメントのブロック共重合体が一部生成する。3.0倍を超えると、エステル系エラストマーの柔軟性が劣ったものとなる。より好ましくは、1.25～2.0倍である。

【0044】

得られるブロック共重合体の構造は、ポリエステル（A）とポリマー（B）との組成比で制御することが可能である。例えば、ハードセグメントをA、ソフトセグメントをBとして表すと、ポリエステル（A）のモル量がプレポリマーに対して2倍である場合、ABA型のブロック共重合体が得られる。また、ポリエステル（A）のモル量がプレポリマーに対して1.5倍の場合、ABABA型のブロック共重合体が得られる。更に、ポリエステル（A）のモル量がプレポリマーに対して1.25倍の場合、ABABABABA型のブロック共重合体が得られる。

【0045】

上述した方法で得た末端がハードセグメントであるポリエステルで封止されたブロック共重合体と、ジイソシアネート化合物（C'）とを反応させ、更に高分子量化することによって、耐クリープ性、高温での機械的強度が非常に優れたエステル系エラストマーを得ることができる。

【0046】

末端がハードセグメントであることにこだわらなければ、高分子量のエステル系エラストマーを得るために、プレポリマーに対して、モル量で0.9～1.2倍のポリエステル（A）を反応させることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量の増大が困難である。

【0047】

上記二段階目の反応において、両末端が完全にイソシアネート化できていないプレポリマーを用いる場合は、ポリエステル（A）にモル量で過剰のジイソシアネ

ート化合物（C'）を予め反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するポリエステル（A）の反応物と、上記プレポリマーとを反応させることによつて、高分子量のエステル系エラストマーを得ることができる。この一連の反応で用いるジイソシアネート化合物（C'）のモル量は、ポリマー（B）及びポリエステル（A）のモル量の合計に対して、0.9～1.2倍であることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量の増大が困難である。

【0048】

上記二段目の工程において、反応温度は、180～260℃が好ましい。180℃未満であると、ポリエステル（A）が溶融しないため、反応が困難であり、高分子量のポリマーを得ることができず、260℃を超えると、プレポリマー及びジイソシアネート化合物（C'）が分解し、強度が充分なポリマーを得ることができない。より好ましくは、200～240℃である。

【0049】

本発明の製造方法においては、上記反応時に触媒を用いることができる。上記触媒としては、ジアシル第一錫、テトラアシル第二錫、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジラウレート、ジメチル錫マレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリエチレンアミン、ジエチレンアミン、トリエチルアミン、ナフテン酸金属塩、オクチル酸金属塩、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタネート、酢酸カルシウム、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモン等が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0050】

上記反応方法は、バルク反応によることが好ましい。この反応方法によって、特に二段階目の反応性が向上する。また、反応設備として、押出機を用いることができる。

上記押出機としては、同方向二軸押出機が好ましい。この設備を使うことによつて、特に二段階目の反応性が向上する。また、一段階目と二段階目の反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

【0051】

本発明のエステル系エラストマーの製造方法には、安定剤が使用されてよい。ま

た、本発明のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなるエステル系エラストマーに、安定剤が添加されてよい。

上記安定剤としては特に限定されず、例えば、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3, 9-ビス{2-[3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等のヒンダードフェノール系酸化防止剤；トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリラウリルホスファイト、2-*t*-ブチル- α -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-*p*-クメニルビス(*p*-ノニルフェニル)ホスファイト、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスチリルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル3, 3'-チオジプロピオネート等の熱安定剤等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

本発明2は、本発明1のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなることを特徴とするエステル系エラストマーである。

本発明2のエステル系エラストマーは、本発明1のエステル系エラストマーの製造方法により製造されてなるものであり、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れたものである。

【0053】

本発明2のエステル系エラストマーは、製造時又は製造後に実用性を損なわない範囲で、纖維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帶電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記纖維としては特に限定されず、例えば、ガラス纖維、炭素纖維、ボロン纖維、炭化けい素纖維、アルミナ纖維、アモルファス纖維、シリコン・チタン・炭素系纖維等の無機纖維；アラミド纖維等の有機纖維等が挙げられる。

【0054】

上記無機充填剤としては特に限定されず、例えば、炭酸カルシウム、酸化チタン、マイカ、タルク等が挙げられる。

上記難燃剤としては特に限定されず、例えば、ヘキサブロモシクロドデカン、トリス-(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ペンタブロモフェニルアリルエーテル等が挙げられる。

【0055】

上記紫外線吸収剤としては特に限定されず、例えば、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシブチロフェノン等が挙げられる。

【0056】

上記帯電防止剤としては特に限定されず、例えば、N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アルキルアミン、アルキルアリルスルホネート、アルキルスルファネート等が挙げられる。

上記無機物としては特に限定されず、例えば、硫酸バリウム、アルミナ、酸化珪素等が挙げられる。

【0057】

上記高級脂肪酸塩としては特に限定されず、例えば、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸バリウム、パルミチン酸ナトリウム等が挙げられる。

本発明2のエステル系エラストマーは、その他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等と混合してその性質を改質して使用してもよい。

【0058】

上記熱可塑性樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスルフォン、ポリエステル等が挙げられる。

上記ゴム成分としては特に限定されず、例えば、天然ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリイソブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体(EPM、EPDM)、ポリクロロブ

レン、ブチルゴム、アクリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、エステル系熱可塑性エラストマー、アミド系熱可塑性エラストマー等が挙げられる。

【0059】

本発明2のエステル系エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法により成形体とすることができる。成形温度はエステル系エラストマーの融点、成形方法によって異なるが、160～280℃が適している。160℃未満であると、エステル系エラストマーの流動性が低くなるため、均一な成形品が得られず、280℃を超えると、エステル系エラストマーが分解し、強度が充分なエステル系エラストマーを得ることができない。

【0060】

本発明2のエステル系エラストマーを用いて得られた成形品は、例えば、自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等に好適に用いられる。

上記自動車部品としては特に限定されず、例えば、等速ジョイントブーツ、ラックアンドピニオンブーツ等のブーツ類；ボールジョイントシール；安全ベルト部品；バンパーフェイシア；エンブレム；モール等が挙げられる。

【0061】

上記電気及び電子部品としては特に限定されず、例えば、電線被覆材、ギア類、ラバースイッチ、メンブレンスイッチ、タクトスイッチ、Oーリング等が挙げられる。

上記工業部品としては特に限定されず、例えば、油圧ホース、コイルチューブ、シール材、パッキン、Vベルト、ロール、防振制振材料、ショックアブソーバー、カップリング、ダイヤフラム、ボンド磁石のバインダー等が挙げられる。

【0062】

上記スポーツ用品としては特に限定されず、例えば、靴底、球技用ボール等が挙げられる。

上記メディカル用品としては特に限定されず、例えば、メディカルチューブ、輸

血パック、カテーテル等が挙げられる。

上記用途の他、弹性纖維、弹性シート、複合シート、フィルム、複合フィルム、フォーム、ホットメルト接着剤、バインダー、他の樹脂とのアロイ用素材等としても好適に用いることができる。

【0063】

本発明2のエステル系エラストマーは、以下の理由から柔軟性、高温物性に優れている。

即ち、通常、異なったポリマー成分は相溶性が不充分なため、お互いに反応させることは困難であるが、本発明1において、ハードセグメント構成成分であるポリエステル(A)とソフトセグメント構成成分であるポリマー(B)を用い、ジイソシアネート化合物(C')との反応制御によって、ポリエステル(A)とソフトセグメント構成成分であるポリマー(B)とを結合することを可能とした。この結果、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高いエステル系エラストマーが生成することとなる。エステル系エラストマーにおいては、ポリエステル成分によって形成される結晶が架橋点を構成することによりエラストマーとしての特性を示す。本発明2のエステル系エラストマーは、分子中に、ポリエステルリッチな部分とソフトセグメントリッチな部分とから構成されており、従来の同程度の柔軟性を示すエステル系エラストマーよりもポリエステル成分が結晶化しやすく、その結果、強固な架橋点が形成され、高温での機械特性に優れたエラストマー材料となる。更に、ソフトセグメントリッチな部分が存在することにより、架橋点間分子量が増大し、その結果、柔軟性に富んだエラストマー材料となる。

【0064】

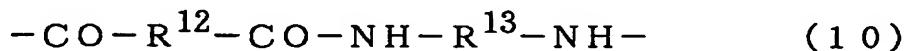
本発明3は、ポリアミド(D)と分子の両末端に水酸基を有するポリマー(B)とが、一般式(8)；



(式中、 R^{10} は、炭素数2～15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。)で表される基、又は、一般式(9)；



(式中、 R^{11} は、炭素数2~15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ CH_2- 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。）で表される基からなるイソシアネート成分（E）によって結合されてなるブロック共重合体であるアミド系エラストマーを得るためのアミド系エラストマーの製造方法であって、ポリアミド（D）は、一般式（10）；



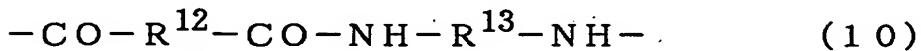
(式中、 R^{12} 及び R^{13} は、同一又は異なって、炭素数2~12のアルキレン基を表す。）で表される基、又は、下記一般式（11）；



(式中、 R^{14} は、炭素数2~12のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り返し単位としてなるものであり、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）は、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500~5000であるものであり、アミド系エラストマーは、ポリアミド（D）からなる成分が100重量部に対して、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）からなる成分が50~2000重量部、イソシアネート成分（E）が10~100重量部から構成されてなるものであり、アミド系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とジイソシアネート化合物（E'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリアミド（D）とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とするアミド系エラストマーの製造方法である。

【0065】

本発明3において、ポリアミド（D）は、一般式（10）；



(式中、 R^{12} 及び R^{13} は、同一又は異なって、炭素数2~12のアルキレン基を表す。）で表される基、又は、下記一般式（11）；



(式中、 R^{14} は、炭素数2~12のアルキレン基を表す。）で表される基を繰り

返し単位としてなるものである。

【0066】

上記ポリアミド(D)は、ジアミンとジカルボン酸との重縮合、又は、ラクタムの開環重合によって得ることができる。

上記ジアミンとしては特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0067】

上記ジカルボン酸としては特に限定されず、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。また、生成するアミド系エラストマーから得られる成形体の物性を損なわない範囲でその他の各種ジカルボン酸を併用することができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

上記ラクタムとしては特に限定されず、例えば、バレロラクタム、カプロラクタム、ドデカラクタム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】

上記ポリアミド(D)は、公知の方法によって重合することが可能である。例えば、ヘキサメチレンジアミンを等当量のジカルボン酸とともに触媒の存在下において260℃で加熱し重縮合反応を行うことにより、ポリアミド(D)を得ることができる。また、 ϵ -カプロラクタムを触媒の存在下において260℃で加熱し開環重合を行うことにより、ポリアミド(D)を得ることができる。

【0069】

上記の方法によって得られたポリアミド(D)としては特に限定されず、例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン等が挙げられる。

上記ポリアミド(D)を得るための重合において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー(B)との相溶性を向上させるために、分子の両末端に水酸基を有す

るポリオールを用いてもよい。

【0070】

上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールとしては特に限定されず、例えば、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものが好ましい。このようなポリオールとしては、例えば、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、ポリラクトン、ポリカーボネート等が挙げられる。これらの中でも、ポリマー（B）と同成分のポリオールを用いることが特に好ましい。

【0071】

上記ポリアミド（D）において上記分子の両末端に水酸基を有するポリオールからなる成分が占める割合としては特に限定されず、例えば、上記ポリアミド（D）中の5～50重量%であることが好ましい。5重量%未満であると、ポリマー（B）との相溶性を向上させる効果が小さくなる。50重量%を超えると、ポリアミド（D）の融点が低くなり、アミド系エラストマーの高温での機械強度に悪影響を与える。特に好ましくは、10～30重量%である。

【0072】

上記ポリアミド（D）の数平均分子量としては特に限定されず、例えば、500～5000であることが好ましい。500未満であると、アミド系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与える。5000を超えると、ポリマー（B）との相溶性が低くなるため、アミド系エラストマーの重合度が上がりせず、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、1000～3000である。

【0073】

上記ポリアミド（D）の固有粘度としては特に限定されず、例えば、0.05～0.5であることが好ましい。0.05未満であると、アミド系エラストマーのブロック性が低くなり高温での機械的強度に悪影響を与える。0.5を超えると、ポリマー（B）との相溶性が低くなるため、アミド系エラストマーの重合度が上がりせず、充分な強度のエラストマーが得られない。より好ましくは、0.1～0.3である。

【0074】

本発明3において、分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）は、ガラス転移温度が20℃以下、数平均分子量が500～5000であるものである。このようなポリマー（B）としては、本発明1において説明したものと同様のものが挙げられる。

【0075】

本発明3におけるアミド系エラストマーは、上記ポリアミド（D）と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、イソシアネート成分（E）によって結合されてなるブロック共重合体である。

上記ポリアミド（D）と上記分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、イソシアネート成分（E）によって結合されてなるブロック共重合体であるアミド系エラストマーを得るために、ポリアミド（D）及び分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）と、下記一般式（14）で表されるジイソシアネート化合物（E'）とを反応させればよい。

【0076】

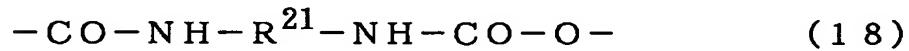
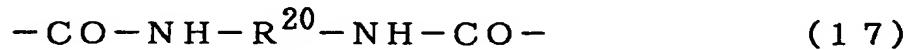
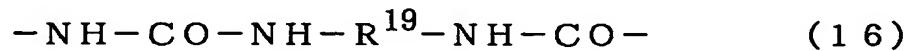
上記ポリアミド（D）は、通常、両末端にアミノ基を有するものが好ましいが、一部カルボキシル基や水酸基を有してもよい。また、上記ポリマー（B）は、通常、両末端に水酸基を有するが、一部カルボキシル基やアミノ基を有してもよい。このとき、ジイソシアネート化合物（E'）と反応する末端官能基が両方とも水酸基の場合は、下記一般式（8）で表される基からなるイソシアネート成分（E）によって結合され、また、一方の末端官能基がアミノ基でもう一方の末端官能基が水酸基の場合は、下記一般式（9）で表される基からなるイソシアネート成分（E）によって結合される。

【0077】

なお、ポリアミド（D）及びポリマー（B）における末端官能基において、アミノ基とアミノ基とである場合は、下記一般式（15）で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。アミノ基とカルボキシル基とである場合は、下記一般式（16）で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。カルボキシル基とカルボキシル基とである場合は、下記一般式（17）で表される基か

らなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。カルボキシル基と水酸基とである場合は、下記一般式(18)で表される基からなるイソシアネート成分によって結合される部分も少量含まれると考えられる。

【0078】



【0079】

上記一般式(8)、(9)、(14)、(15)、(16)、(17)及び(18)において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} は、炭素数2~15のアルキレン基、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-$ 、又は、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$ （但し、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ は、フェニレン基を表す。）を表す。また、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 及び R^{21} は、アルキル置換フェニレン基、アルキレン基とフェニレン基とを組み合わせたもの等であってもよい。

【0080】

上記ジイソシアネート化合物(E')は、本発明1において説明したジイソシアネート化合物(C')と同様のものが挙げられる。

本発明3におけるアミド系エラストマーは、ポリアミド(D)からなる成分が100重量部に対して、ポリマー(B)からなる成分が50~2000重量部、イソシアネート成分(E)が10~100重量部から構成されてなるものである。

【0081】

ポリマー(B)からなる成分の量が50重量部未満であると、アミド系エラストマーは充分な柔軟性が得られず、2000重量部を超えると、充分な機械強度が得られない。好ましくは200~1000重量部である。

イソシアネート成分（E）の量が10重量部未満であると、アミド系エラストマーは高分子量体にはならず機械強度が低いものとなってしまう。100重量部を超えると、アミド系エラストマーの柔軟性は劣ったものとなる。好ましくは30～70重量部である。

【0082】

本発明3のアミド系エラストマーの製造方法において、アミド系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とジイソシアネート化合物（E'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②上記プレポリマーとポリアミド（D）とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とする。

【0083】

本発明3の製造方法の利点は、次の二点である。

（1）通常、異なったポリマー成分は、相溶性が不充分なため、お互いに反応させることは困難である。例えば、本発明3で用いるポリアミド（D）とポリマー（B）とジイソシアネート化合物（E'）との反応を、3成分を同時に混合して反応させた場合、通常の場合では、ポリアミド（D）とポリマー（B）とは結合せずに、ポリアミド（D）同士、或いはポリマー（B）同士がジイソシアネート化合物（E'）によって鎖延長反応するだけであり、この二種のポリマーのブレンド体が生成し、ブロック共重合体を得ることはできない。ところが、本発明3の製造方法によれば、ポリマー（B）からなるプレポリマーの末端イソシアネート基とポリアミド（D）とを確実に反応させることができ、ブロック共重合体を得ることができる。このとき、後述のように、反応性を向上させるためには反応設備、反応温度が重要な因子となる。

【0084】

（2）二段階目の工程において、プレポリマーに対してモル量で過剰のポリアミド（D）を反応させることによって、末端がハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体を得ることができる。

エラストマーとしての物性は、ブロック共重合体の末端の種類で大きく異なる。

末端がソフトセグメントであるポリマー（B）からなるセグメントの場合は、こ

のセグメントがゴム弾性の発現に全く寄与しないだけでなく、ハードセグメント結晶の融点が低下し、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が低下すると考えられる。末端がハードセグメントの場合は、逆に、エラストマーとして耐クリープ性、高温での機械的強度が向上すると考えられる。本発明3の製造方法は、末端がエラストマーとしての耐クリープ性、高温での機械的強度の向上が期待できるハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体を得るのに適している。

【0085】

本発明3の製造方法の詳細を以下に説明する。

まず、一段階目の工程では、ポリマー（B）に対してモル量で過剰のジイソシアネート化合物（E'）を反応させることが好ましい。ジイソシアネート化合物（E'）のモル量は、ポリマー（B）に対して、1. 1～2. 2倍が特に好ましい。1. 1倍未満であると、生成するプレポリマーの両末端が完全にイソシアネート化できずに二段階目の反応を阻害する。2. 2倍を超えると、未反応のジイソシアネート化合物（E'）が残るため、二段階目の反応時に副反応を引き起こす。より好ましくは、1. 2～2. 0倍である。

【0086】

上記一段目の工程において、反応温度は、100～240℃が好ましい。100℃未満であると、充分に反応が進行せず、240℃を越えると、ポリマー（B）が分解する。より好ましくは、120℃～160℃である。

上記二段階目の工程では、プレポリマーに対して、モル量で0. 9～3. 0倍のポリアミド（D）を混合して反応させる。末端がハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体を得るために、プレポリマーに対して、モル量で過剰のポリアミド（D）を反応させることが好ましい。ポリアミド（D）のモル量は、プレポリマーに対して、1. 2～3. 0倍であることが特に好ましい。1. 2倍未満であると、末端がソフトセグメントのブロック共重合体が一部生成する。3. 0倍を超えると、アミド系エラストマーの柔軟性が劣ったものとなる。より好ましくは、1. 25～2. 0倍である。

【0087】

得られるブロック共重合体の構造は、ポリアミド（D）とポリマー（B）との組成比で制御することが可能である。例えば、ハードセグメントをA、ソフトセグメントをBとして表すと、ポリアミド（D）のモル量がプレポリマーに対して2倍である場合、ABA型のブロック共重合体が得られる。また、ポリアミド（D）のモル量がプレポリマーに対して1.5倍の場合、ABABA型のブロック共重合体が得られる。更に、ポリアミド（D）のモル量がプレポリマーに対して1.25倍の場合、ABABABABA型のブロック共重合体が得られる。

【0088】

上述した方法で得た末端がハードセグメントであるポリアミドで封止されたブロック共重合体と、ジイソシアネート化合物（E'）とを反応させ、更に高分子量化することによって、耐クリープ性、高温での機械的強度が非常に優れたアミド系エラストマーを得ることができる。

【0089】

末端がハードセグメントであることにこだわらなければ、高分子量のアミド系エラストマーを得るために、プレポリマーに対して、モル量で0.9～1.2倍のポリアミド（D）を反応させることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量の増大が困難である。

【0090】

上記二段階目の反応において、両末端が完全にイソシアネート化できていないプレポリマーを用いる場合は、ポリアミド（D）にモル量で過剰のジイソシアネート化合物（E'）を予め反応させて得られる両末端にイソシアネート基を有するポリアミド（D）の反応物と、上記プレポリマーとを反応させることによって、高分子量のアミド系エラストマーを得ることができる。この一連の反応で用いるジイソシアネート化合物（E'）のモル量は、ポリマー（B）及びポリアミド（D）のモル量の合計に対して、0.9～1.2倍であることが好ましい。0.9倍未満又は1.2倍を超えると、分子量の増大が困難である。

【0091】

上記二段目の工程において、反応温度は、180～280℃が好ましい。180℃未満であると、ポリアミド（D）が溶融しないため、反応が困難であり、高分

子量のポリマーを得ることができず、280℃を超えると、プレポリマー及びジイソシアネート化合物(E')が分解し、強度が充分なポリマーを得ることができない。より好ましくは、200~260℃である。

【0092】

本発明3の製造方法においては、上記反応時に触媒を用いることができる。上記触媒としては、本発明1において説明した触媒と同様のものが挙げられる。

上記反応方法は、バルク反応によることが好ましい。この反応方法によって、特に二段階目の反応性が向上する。また、反応設備として、押出機を用いることができる。

上記押出機としては、同方向二軸押出機が好ましい。この設備を使うことによって、特に二段階目の反応性が向上する。また、一段階目と二段階目の反応を連続的に行うため、タンデム型の押出機を用いることが好ましい。

本発明3のアミド系エラストマーの製造方法には、上述した安定剤が使用されてよい。また、本発明3のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなるアミド系エラストマーに、上述した安定剤が添加されてよい。

【0093】

本発明4は、本発明3のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなることを特徴とするアミド系エラストマーである。

本発明4のアミド系エラストマーは、本発明3のアミド系エラストマーの製造方法により製造されてなるものであり、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れたものである。

【0094】

本発明4のアミド系エラストマーは、製造時又は製造後に実用性を損なわない範囲で、上述した纖維、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機物、高級脂肪酸塩等の添加剤を添加してもよい。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明4のアミド系エラストマーは、上述したその他の熱可塑性樹脂、ゴム成分等と混合してその性質を改質して使用してもよい。

【0095】

本発明4のアミド系エラストマーは、一般に用いられるプレス成形、押出成形、射出成形、ブロー成形等の成形法により成形体とすることができます。成形温度はアミド系エラストマーの融点、成形方法によって異なるが、160～280℃が適している。160℃未満であると、アミド系エラストマーの流動性が低くなるため、均一な成形品が得られず、280℃を超えると、アミド系エラストマーが分解し、強度が充分なアミド系エラストマーを得ることができない。

【0096】

本発明4のアミド系エラストマーを用いて得られた成形品は、例えば、上述した自動車部品、電気及び電子部品、工業部品、スポーツ用品、メディカル用品等に好適に用いられる。

上記用途の他、弹性纖維、弹性シート、複合シート、フィルム、複合フィルム、フォーム、ホットメルト接着剤、バインダー、他の樹脂とのアロイ用素材等としても好適に用いることができる。

【0097】

本発明4のアミド系エラストマーは、以下の理由から柔軟性、高温物性に優れている。

即ち、通常、異なったポリマー成分は相溶性が不充分なため、お互いに反応させることは困難であるが、本発明3において、ハードセグメント構成成分であるポリアミド(D)とソフトセグメント構成成分であるポリマー(B)を用い、ジイソシアネート化合物(E')との反応制御によって、ポリアミド(D)とソフトセグメント構成成分であるポリマー(B)とを結合することを可能とした。この結果、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高いアミド系エラストマーが生成することとなる。アミド系エラストマーにおいては、ポリアミド成分によって形成される結晶が架橋点を構成することによりエラストマーとしての特性を示す。本発明4のアミド系エラストマーは、分子中に、ポリアミドリッチな部分とソフトセグメントリッチな部分とから構成されており、従来の同程度の柔軟性を示すアミド系エラストマーよりもポリアミド成分が結晶化しやすく、その結果、強固な架橋点が形成され、高温での機械特性に優れたエラスト

マー材料となる。更に、ソフトセグメントリッチな部分が存在することにより、架橋点間分子量が増大し、その結果、柔軟性に富んだエラストマー材料となる。

【0098】

【実施例】

以下に本発明の実施例を掲げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0099】

実施例において、各種物性は、以下の方法を用い測定した。

(1) ガラス転移温度 (T_g) 、融点

示差走査熱量計 (DSC) を用い、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で測定を行った。

(2) 表面硬度

JIS K 6301に準拠し、A型バネにより 23°C で表面硬度を測定した。

(3) 引張弾性率 (E')

動的粘弾性スペクトルを、 10 Hz で温度を変化させて測定し、室温 (23°C) 及び高温 (150°C) での E' の値から評価した。

(4) 引張特性

JIS K 6301に準拠し、室温 (23°C) における引張強度、引張伸びを評価した。

(5) 圧縮永久ひずみ

JIS K 6301に準拠し、 100°C において、圧縮ひずみ量 25% で測定した。

【0100】

実施例 1

テレフタル酸ジメチル 100 重量部、 $1,4$ -ブantanジオール 102 重量部、数平均分子量が約 650 のポリテトラメチレングリコール (BASF社製「PTH F 650」(商品名)) 12 重量部、触媒としてテトラブチルチタネート 0.3 重量部、安定剤として $1,3,5$ -トリメチル- $2,4,6$ -トリス ($3,5$ -ジ- t -ブチル- 4 -ヒドロキシベンジル) ベンゼン 0.3 重量部、トリス ($2,4$ -ジ- t -ブチルフェニル) ホスファイト 0.3 重量部を加え、反応系を窒

素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、昇温と同時に減圧操作を行った。重合系は、20分で240℃、2mmHg以下の減圧度に達し、数平均分子量が1500の白色のポリエステル（A）120重量部が得られた。

【0101】

ポリマー（B）として、数平均分子量が1000のポリテトラメチレングリコール（BASF社製「PTHF1000」（商品名）、ガラス転移温度-56℃）177.8重量部、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート55.6重量部を、同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて、150℃で混練（滞留時間200秒）し、ここへ上記ポリエステル（A）100重量部をサイドフィーダーから導入し、205℃で混練（滞留時間200秒）し、エステル系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0102】

実施例2

テレフタル酸ジメチル100重量部、1,4-ブタンジオール102重量部、触媒としてテトラブチルチタネート0.25重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス（3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.3重量部、トリス（2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で3時間保ち、エステル交換反応を行った。エステル交換反応の進行は、留出するメタノール分量を計量することにより確認した。エステル交換反応進行後、昇温と同時に減圧操作を行った。重合系は、20分で240℃、5mmHg以下の減圧度に達し、数平均分子量が1200の白色のポリエステル（A）120重量部が得られた。

【0103】

ポリマー（B）として、数平均分子量が3000のポリ-1,2-プロピレングリコール（三井化学社製「PPG3000」（商品名）、ガラス転移温度-54

℃) 562.5重量部、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート62.5重量部を、同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて、150℃で混練（滞留時間200秒）し、ここへ上記ポリエステル（A）100重量部をサイドフィーダーから導入し、210℃で混練（滞留時間200秒）し、エステル系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を表1に示した。

【0104】

比較例1

実施例2で用いたポリエステル（A）100重量部と、数平均分子量が約3000のポリ-1, 2-プロピレングリコール（三井化学社製「PPG3000」（商品名）、ガラス転移温度-54℃）562.5重量部を同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて溶融した後、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート62.5重量部を圧入し、210℃で混練（滞留時間400秒）したが、エラストマーは得られなかった。

【0105】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例1
ガラス転移温度(T_g) °C		-48	-44	-
融点 °C		202	191	-
表面硬度(JIS A)		84	69	-
引張弾性率(E') 10^6 Pa	23°C	19.4	3.5	-
	150°C	9.9	1.2	-
引張特性	引張強度 kgf/cm ²	310	280	-
	引張伸び %	1400	1600	-
圧縮永久ひずみ(100°C) %		61	68	-

【0106】

表1中において、比較例1については、エラストマーが得られなかつたため、各種物性を測定することができなかつた。

【0107】

実施例3

ヘキサメチレンジアミン128重量部、アジピン酸146重量部、触媒として鱗酸0.3重量部、安定剤として1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン0.3重量部、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、260°Cで20分間保ち、重縮合反応を行つた。数平均分子量が1500の白色のポリアミド(D)238重量部が得られた。

【0108】

ポリマー(B)として、数平均分子量が1000のポリテトラメチレングリコール(BASF社製「PTHF1000」(商品名)、ガラス転移温度-56°C)

177. 8重量部、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート55. 6重量部を、同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて、150℃で混練（滞留時間200秒）し、ここへ上記ポリアミド（D）100重量部を充分に溶融させた後、サイドフィーダーから導入し、255℃で混練（滞留時間200秒）し、アミド系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度260℃）により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を表2に示した。

【0109】

実施例4

ε-カプロラクタム100重量部、触媒として磷酸0.25重量部、安定剤として1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス（3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン0.3重量部、トリス（2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル）ホスファイト0.3重量部を加え、反応系を窒素下、200℃で20分間保ち、開環重合を行った。更に過剰のヘキサメチレンジアミンを加え、200℃で3時間保った後、過剰のヘキサメチレンジアミンを減圧下で除去し、数平均分子量が1200の白色のポリアミド（D）120重量部が得られた。

【0110】

ポリマー（B）として、数平均分子量が3000のポリ-1, 2-プロピレングリコール（三井化学社製「PPG3000」（商品名）、ガラス転移温度-54℃）562.5重量部、4, 4' -ジフェニルメタンジイソシアネート62.5重量部を、同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて、150℃で混練（滞留時間200秒）し、ここへ上記ポリアミド（D）100重量部を充分に溶融させた後、サイドフィーダーから導入し、215℃で混練（滞留時間200秒）し、アミド系エラストマーのペレットを得た。得られたペレットを用いてプレス成形（プレス温度230℃）により2mm厚シートを作製し、種々の物性を測定した。その結果を表2に示した。

【0111】

比較例2

実施例4で用いたポリアミド（D）100重量部と、数平均分子量が約3000

のポリ-1, 2-プロピレンギコール（三井化学社製「PPG3000」（商品名）、ガラス転移温度-54℃）562.5重量部を同方向二軸押出機（ベルストルフ社製）を用いて溶融した後、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート62.5重量部を圧入し、215℃で混練（滞留時間400秒）したが、エラストマーは得られなかった。

【0112】

【表2】

		実施例3	実施例4	比較例2
ガラス転移温度(T_g) ℃		-48	-44	-
融点 ℃		247	211	-
表面硬度(JIS A)		83	67	-
引張弾性率(E') 10^6Pa	23℃	18.7	3.0	-
	150℃	10.8	1.5	-
引張特性	引張強度 kgf/cm^2	380	320	-
	引張伸び %	1500	1700	-
圧縮永久ひずみ(100℃) %		58	63	-

【0113】

表2中において、比較例2については、エラストマーが得られなかったため、各種物性を測定することができなかった。

【0114】

【発明の効果】

本発明1のエステル系エラストマーの製造方法は、上述の構成からなるので、これによって、ポリエステル成分のブロック性が高いエステル系エラストマーを得ることができ、その結果、柔軟性と高温での機械的特性を両立したエステル系エ

ラストマーを得ることが可能となった。

【0115】

本発明3のアミド系エラストマーの製造方法は、上述の構成からなるので、これによって、ポリアミド成分のブロック性が高いアミド系エラストマーを得ることができ、その結果、柔軟性と高温での機械的特性を両立したアミド系エラストマーを得ることが可能となった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ハードセグメント成分とソフトセグメント成分のブロック性が高く、柔軟性と高温での機械的特性、とりわけ高温での耐へたり性に優れたエステル系エラストマーの製造方法、エステル系エラストマー、アミド系エラストマーの製造方法、及び、アミド系エラストマーを提供する。

【解決手段】 ポリエステル（A）と分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とが、イソシアネート成分（C）によって結合されてなるブロック共重合体であるエステル系エラストマーを得るためのエステル系エラストマーの製造方法であって、エステル系エラストマーの製造工程は、①分子の両末端に水酸基を有するポリマー（B）とジイソシアネート化合物（C'）とを反応させ、プレポリマーを製造する工程、及び、②前記プレポリマーとポリエステル（A）とを反応させる工程の二段階の工程からなることを特徴とするエステル系エラストマーの製造方法。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000002174]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

氏 名 積水化学工業株式会社